

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209884

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl. C23F 1/28
G02F 1/1335
G09F 9/30

(21)Application number : 10-011715

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1998

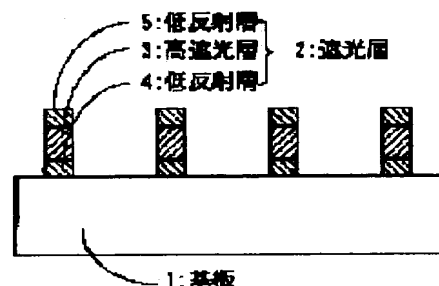
(72)Inventor : SHIROYAMA ATSUSHI
AKAO YASUHIKO
TAKENAKA ATSUYOSHI

(54) PRODUCTION OF SUBSTRATE WITH LIGHT SHIELDING LAYER AND PRODUCTION OF COLOR FILTER SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-chromium series substrate having no problem with environments and high in a light shielding degree and an etching rate by forming a light shielding layer essentially consisting of one or more kinds of specified elements and nickel on a substrate and using a soln. of diammonium cerium nitrate added with specified ions as an etching soln.

SOLUTION: The light shielding layer 2 is composed of a high light shielding layer 3 having 50 to 1000 nm film thickness high in a light shielding degree and a low reflecting layer 4 having 10 to 100 nm film thickness provided on at least one side thereof. For the high light shielding layer 3, a specified nickel alloy contg. one or more among copper, tungsten and molybdenum, the nitride, oxide and carbide thereof are used, and, for the low reflecting layer, the nitride and oxide of a specified nickel alloy high in a nitriding degree or an oxidizing degree are used. On the light shielding layer 2 formed on the whole face or almost whole face of the substrate by a magnetron sputtering method or the like, a precise pattern is formed by using an etching soln. contg. one or more among dichromic acid ions and permagnetic acid ions ordinarily of 0.1 to 100 mg/l by a photolitho method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209884

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 3 F 1/28

C 2 3 F 1/28

G 0 2 F 1/1335

5 0 0

G 0 2 F 1/1335

5 0 0

G 0 9 F 9/30

3 4 9

G 0 9 F 9/30

3 4 9 C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-11715

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 城山 厚

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 赤尾 安彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 竹中 教義

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

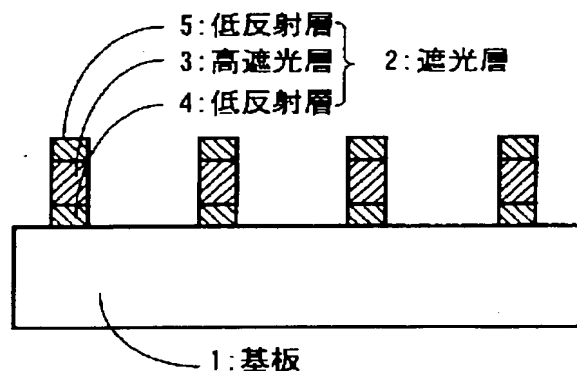
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 遮光層付き基板の製造方法及びカラーフィルタ基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非クロム系の遮光層付き基板のエッチングに関して、従来のエッチング液では得られなかった高速のエッチング速度を実現する。

【解決手段】 銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする材料からなる遮光層2付きの基板1を、重クロム酸イオンまたは過マンガン酸イオンを硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加したエッチング液でエッチングする。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板の表面の全面またはほぼ全面に遮光層を設け、その遮光層をエッチングにより所望のパターンに形成する遮光層付き基板の製造方法において、遮光層として、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする材料からなる遮光層を基板上に全面またはほぼ全面に形成し、次いでこの遮光層を重クロム酸イオン及び過マンガン酸イオンのうちいずれか一つ以上の化合物を硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加したエッチング液で所望の形状にエッチングすることにより、所望のパターンの遮光層を有する基板を形成することを特徴とする遮光層付き基板の製造方法。

【請求項2】遮光層が、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする金属、その窒化物、その酸化物、その炭化物またはそれらの複合物の層であることを特徴とする請求項1記載の遮光層付き基板の製造方法。

【請求項3】遮光層が、遮光度の高い高遮光層と、その高遮光層の少なくとも片面に配置した低反射層とからなる2層以上の層構造を有し、その高遮光層は、タングステン、銅及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする金属、あるいはその金属の窒化物、酸化物または炭化物からなり、その低反射層は、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする窒化物、その酸化物、その酸窒化物とからなり、窒化物または酸化物の場合には、高遮光層の窒化物または酸化物よりも窒化度または酸化度が高いことを特徴とする請求項2記載の遮光層付き基板の製造方法。

【請求項4】請求項1、2または3記載の遮光層付き基板の製造方法により製造された遮光層付き基板にカラーフィルタ層を形成し、さらにその上に必要に応じて絶縁層を介して電極を形成してなることを特徴とするカラーフィルタ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遮光層付き基板の遮光層をエッチングすることにより所望のパターンに形成する遮光層付き基板の製造方法及びカラーフィルタ基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示素子(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)等のフラットパネルディスプレイのカラー化が進んでいる。これらのカラー表示パネルにおいては、いずれも画面のコントラスト比を向上し、視認性を向上させるためにRGBのカラー表示画素間に遮光機能を持った遮光層が設けられている。

【0003】この遮光層の材料としては、カーボン等の

2

黒色顔料を含有した樹脂の他、クロム、ニクロム等の金属膜等があげられる。しかし、クロム膜を用いた場合、環境上製造工程での取り扱い及び廃液処理等において厳密な取り扱いが必要となるので、最近になって金属膜で非クロム系材料の薄膜の開発も進んでいる。

【0004】金属元素を使用した遮光層から所望のパターンを得るには、スパッタリング法等により基板上に形成した100~200nm厚程度の遮光層上に、フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成し、これをマスクとしてエッチングする方法が一般的である。エッチング液はクロム膜の場合、一般には硝酸第二セリウムアンモニウムが使用され、そのエッチングレートは通常1~2nm/秒程度とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】クロム代替の金属材料による遮光層の一つとして、遮光度がクロム膜と同等である材料としてニッケル系金属を使用した遮光層が考えられている。しかし、このニッケル系金属を使用した遮光層はクロム膜の場合と同じ硝酸第二セリウムアンモニウムからなるエッチング液を用いてエッチングするとエッチング速度が0.1~0.5nm/秒程度しかでなく、生産性が低いという問題点があった。

【0006】本発明は、環境に優しく、遮光度、エッチング性等もクロム膜と同等に可能な遮光層付き基板を生産性良く製造することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板の表面の全面またはほぼ全面に遮光層を設け、その遮光層をエッチングにより所望のパターンに形成する遮光層付き基板の製造方法において、遮光層として、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする材料からなる遮光層を基板上に全面またはほぼ全面に形成し、次いでこの遮光層を重クロム酸イオン及び過マンガン酸イオンのうちいずれか一つ以上の化合物を硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加したエッチング液で所望の形状にエッチングすることにより、所望のパターンの遮光層を有する基板を形成することを特徴とする遮光層付き基板の製造方法を提供する。

【0008】また、その遮光層が、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする金属、その窒化物、その酸化物、その炭化物またはそれらの複合物の層であることを特徴とする遮光層付き基板の製造方法を提供する。

【0009】また、その遮光層が、遮光度の高い高遮光層と、その高遮光層の少なくとも片面に配置した低反射層とからなる2層以上の層構造を有し、その高遮光層は、タングステン、銅及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする金属、あるいはその金属の窒化物、酸化物または炭化物からなり、そ

3

の低反射層は、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする窒化物、その酸化物、その酸窒化物とからなり、窒化物または酸化物の場合には、高遮光層の窒化物または酸化物よりも窒化度または酸化度が高いことを特徴とする遮光層付き基板の製造方法を提供する。

【0010】さらに、それらの遮光層付き基板の製造方法により製造された遮光層付き基板にカラーフィルタ層を形成し、さらにその上に必要に応じて絶縁層を介して電極を形成してなることを特徴とするカラーフィルタ基板の製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、遮光層として環境に優しい非クロム系の材料を用い、クロム系と同等の遮光度、エッチング性を得ることができる。

【0012】本発明の基板としては、代表的な基板としてガラス基板がある。もちろん、これ以外のプラスチックやセラミックの基板でもよい。また、それらの基板は必要に応じて、アルカリ溶出防止膜、酸素透過性低減膜等の各種の下地処理がされていたり、カラーフィルタ、位相差膜、偏光膜、反射膜等が形成されていたり、TF T等の能動素子が形成されていたりもよい。

【0013】本発明の遮光層としては、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする材料を用いる。金属元素としては、ニッケルに、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素を混合した合金が使用できる。これらの金属以外の金属も悪影響を与えない範囲内で添加されてもよい。通常はこれらの金属のみを用いることが好ましい。

【0014】具体的には、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする金属（以下「特定ニッケル合金」と略称する）、その窒化物、その酸化物、その炭化物、またはそれらの複合物が用いられる。この場合、特定ニッケル合金中でニッケルの含有量は20重量%～80重量%とすることが遮光度、密着性、成膜における生産性等の点から好ましい。

【0015】遮光度を高くするには、特定ニッケル合金、あるいはその窒化物、酸化物または炭化物が用いられる。遮光層はその表面での反射を抑制するために前記したような遮光度の高い高遮光層の表面に低反射層を設けることが好ましい。この低反射層としては、特定ニッケル合金の窒化物、酸化物、酸窒化物が使用され、窒化物または酸化物の場合には、高遮光層の窒化物または酸化物よりも窒化度または酸化度が高いとされる。なお、単層で用いる場合には、前記したような遮光度の高い高遮光層を用いる。

【0016】この低反射層は、いずれの方向に対する反射を抑制したいかによって、高遮光層のいずれかの面ま

(3)

4

たは両面に設けられればよい。図1に、その3層構造の場合の例の断面図を示す。図1において、1は基板、2は遮光層、3は遮光層における高遮光層、4、5は遮光層における低反射層を示している。

【0017】基板1側（図の下側）から来る光に対して低反射にするためには、低反射層4を設ける。遮光層2側（図の上側）から来る光に対して低反射にするためには、低反射層5を設ける。両方からの光に対して低反射にするためには、低反射層4、5の両方を設ければよい。

【0018】この高遮光層3の膜厚は、50～1000nm程度で使用されるが、80～300nm程度とされることが好ましい。80nm未満では、高い遮光性能が得られにくく、300nm超では、膜の内部応力が増加し、膜剥がれが発生したり、必要以上に成膜時間とエッチング時間がかかりやすくなる。

【0019】この低反射層4、5の膜厚はそれぞれ、10～100nm程度とすることが好ましい。10nm未満では、充分な反射抑制性能が得られにくく、100nm超では、反射抑制性能がほとんど増加せず成膜時間とエッチング時間がかかるので、生産性が低下する。したがって、このような範囲で、要求される反射抑制性能を満足する膜厚を選択すればよい。なお、この低反射層4、5は、夫々がさらに複数の層に分かれていたり、その層の中で徐々に組成が変化しているような層とすることもできる。

【0020】本発明では、このような遮光層をあらかじめ基板の全面またはほぼ全面に形成する。この形成は、基板の全面またはほぼ全面に緻密で耐久性の高い遮光層を形成できる製造方法であれば、使用できる。具体的には、蒸着法、メッキ法等の各種製造方法で製造できるが、マグネトロンスパッタ法で形成することが好ましい。これにより、酸化度、窒化度等を容易に正確に制御でき、かつ異物、ピンホール欠点の少ない緻密な膜を成膜できる。

【0021】この際、酸化物膜、窒化物膜、酸窒化物膜、炭化物膜を得る場合には、スパッタガス中に、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素ガス等を適量添加して作製される。具体的には、遮光層が所望の性能を得るように、酸素、窒素、メタン、二酸化炭素ガス等の流量を変えて実験的に定めればよい。

【0022】なお、本発明では遮光層が複数の層を有する場合、全ての遮光層が特定ニッケル合金系の材料とされることが好ましいが、一部の遮光層を他の材料に変えることも可能である。この場合、少なくとも特定ニッケル合金系の材料の層は、本発明の製造方法で生産性良くパターニングできる。もちろん、他の材料も含めて全ての遮光層が同じエッチング液でエッチングできるように材料を選択することがより好ましい。

【0023】ここでほぼ全面という意味は、微細なパタ

5

ーン形成はフォトリソ法によらないと難しいためであり、荒いパターンをあらかじめ遮光層形成時に形成したり、単に基板中央部のみに遮光層を形成する場合もあるためである。特に、大きな基板に複数のカラーフィルタ用のパターンを形成する場合等は、夫々のカラーフィルタに該当する部分のみに遮光層を形成しておくことができる。

【0024】このようにして遮光層を基板上に全面またはほぼ全面に形成し、次いでフォトリソ法により、精密なエッチングを行い、精密なパターンを形成する。本発明では、このエッチングにおいて、重クロム酸イオン及び過マンガン酸イオンのうちいずれか一つ以上の化合物を硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加したエッチング液を使用する。これにより、クロムによる遮光層の場合と同等のエッチング性が得られる。

【0025】このエッチング液の硝酸第二セリウムアンモニウム濃度は、 $0.1 \sim 1 \text{ mol/l}$ とされることが好ましい。 0.1 mol/l 未満では、エッチング速度が遅くなり、エッチング液の更新や攪拌操作が面倒になりやすい。また、 1 mol/l を超えるとエッチング速度の向上がないので、高くなる分メリットがない。

【0026】重クロム酸イオン及び過マンガン酸イオンは、 0.1 mg/l 以上の添加でエッチング速度向上にメリットがある。上限は 10000 mg/l 程度まで使用できるが、通常はせいぜい 100 mg/l 程度の微量で充分である。

【0027】この重クロム酸イオンまたは過マンガン酸イオンを与える化合物としては、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸リチウム、過マンガン酸カリウム等の重クロム酸塩、過マンガン酸塩が使用できる。

【0028】また、硝酸第二セリウムアンモニウム溶液中で酸化されて重クロム酸イオン、過マンガン酸イオンに変化する化合物も使用できる。具体的には、金属クロム、酸化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、塩化クロムなどのクロム塩及び金属マンガ、酸化マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガ、塩化マンガなどのマンガ塩を硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加して、重クロム酸イオンまたは過マンガン酸イオンを発生させて使用することもできる。

【0029】このようにして形成された遮光層付き基板は、各種用途に使用できるが、カラーフィルタと組み合わせでカラーフィルタ基板として用いられるのに好適である。この場合のカラーフィルタは、公知のカラーフィルタ製造方法で製造されればよく、顔料分散法、印刷法、電着法、インクジェット法等の製造方法がある。カラーフィルタは遮光層の上に形成されてもよいし、下の形成されてもよいし、遮光層の開口部にびったり合って形成されてもよい。

(4)

6

【0030】電極付き基板とする場合には、カラーフィルタまたは遮光層の上に必要に応じて絶縁層を介して電極を形成する。この絶縁層は、通常はカラーフィルタ層の凹凸をならす平坦化層の役目も果たす。具体的には、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂が使用される。さらにこの層の上に、電極との接合性を向上するため等の目的で SiO_2 、 SiN 、 TiO_2 等の無機物の膜を形成してもよい。

【0031】電極は、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極が使用できる。さらに、液晶表示素子として使用する場合には、この電極と絶縁層上にポリイミド、ポリアミド等の配向膜を塗布乾燥し、ラビング等により配向処理を施す。液晶表示素子の場合には、このようにして形成したカラーフィルタ基板と別途製造した電極付き基板とを電極面が相対向するように配置して、その間に液晶層を挟持する。

【0032】この電極間に挟持される液晶層としては、通常のツイステッドネマチック (TN) 型液晶表示素子やSTN型液晶表示素子等用にはネマチック液晶が用いられる。この他、2色性色素を用いたゲストホスト液晶、コレステリック液晶、強誘電性液晶等の液体状液晶の他、固体状の高分子液晶や、樹脂マトリックス中に液晶が分散している分散型液晶も使用できる。

【0033】上記の説明では、液晶表示素子に用いる例を説明したが、本発明の遮光層付き基板は、他の遮光層付きの素子、特に表示素子、たとえばPDP、ELD、エレクトロクロミック表示素子 (ECD) 等のフラットパネルディスプレイにも適用しうる。

【0034】

【実施例】実施例1、2

ガラス基板上の全面にマグネトロンスパッタ装置を使用して2層構造の遮光層を形成した。成膜条件を以下に示す。ターゲットの合金組成は重量比でニッケル/銅=72/28のものを用いた。スパッタガスとしてアルゴンと酸素を用い、実施例1、2の第1層はアルゴン/酸素比=1/1で、スパッタガス圧を 3 mTorr に保ち、投入電力を 7 kW で成膜し、膜厚約 50 nm 積層させた。

【0035】実施例1の第2層は、アルゴンガスのみを用いスパッタガス圧を 3 mTorr に保ち、投入電力を 7 kW で成膜し、膜厚約 150 nm を積層させた。実施例2の第2層は、アルゴン/酸素比=9/1とし、スパッタガス圧を 3 mTorr に保ち、投入電力を 7 kW で成膜し、膜厚約 150 nm を積層させた。

【0036】 0.3 mol/l の硝酸第二セリウムアンモニウム溶液 ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 165 \text{ g} : 45 \text{ cc} (60\%) : 1000 \text{ cc}$) を、液温 30°C に保ち、重クロム酸イオンを、 0 mg/l から 10.5 mg/l の範囲で添加したエッチ

7

ング液を用意した。

【0037】例1、例2の遮光層付き基板をエッチングした時の添加剤濃度－エッチング速度特性を図2に示す。図2において、横軸は重クロム酸イオンの添加量を示し、縦軸は遮光層のエッチングレート（nm/秒）を示す。

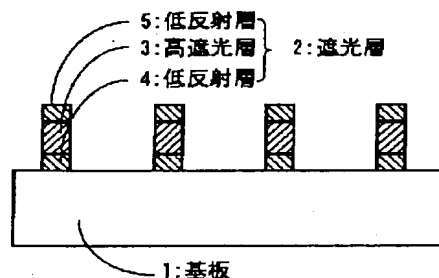
【0038】その結果、重クロム酸イオンを添加していない場合と10.5mg/l添加した場合を比較すると、最大でエッチング速度が約4倍増加した。また、これから重クロム酸イオンは、ごく微量でエッチング性が急激に改善されることがわかった。

【0039】実施例3

ターゲットの合金組成はニッケル／タングステン＝80／20のものを使用し、実施例1と同様に2層構造の遮光層を形成した。第1層はアルゴン／酸素比＝1／1で、スパッタガス圧を3mTorrに保ち、投入電力を7kWで成膜し、膜厚約50nmを積層させた。第2層は、アルゴンガスのみを用いスパッタガス圧を3mTorrに保ち、投入電力を7kWで成膜し、膜厚約150nmを積層させた。

【0040】例1と同じエッチング液を用いて、例3の遮光層付き基板をエッチングした時の添加剤濃度－エッチング速度特性を図2に併せて示す。この場合も例1、例2と同様の効果が得られることがわかった。

【図1】



(5)

8

【0041】

【発明の効果】本発明は、銅、タングステン及びモリブデンのうちいずれか一つ以上の元素とニッケルとを主成分とする材料を遮光層として用い、重クロム酸イオン及び過マンガン酸イオンのうちいずれか一つ以上の化合物を硝酸第二セリウムアンモニウム溶液に添加したエッチング液でエッチングすることにより、従来の硝酸第二セリウムアンモニウム溶液では得られなかった速いエッチング速度を得ることができる。これにより、クロム系の遮光層と同様の遮光度とエッチング性が得られ、遮光層付き基板の製造において環境に優しい材料を用いて、高い生産性を得ることができる。

【0042】本発明は、本発明の効果を損なわない範囲内で、種々の応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

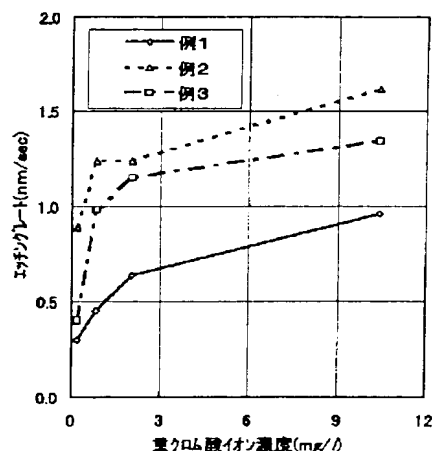
【図1】本発明の遮光層付き基板の例の断面図。

【図2】例1、例2、例3のエッチングレートと添加剤濃度との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

- 1：基板
- 2：遮光層
- 3：高遮光層
- 4：低反射層
- 5：低反射層

【図2】





 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the whole surface of the front face of a substrate, or the manufacture method of a substrate with a shading layer which prepares a shading layer in the whole surface mostly, and forms the shading layer in a desired pattern by etching The shading layer which consists of material which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum as a shading layer is formed all over the whole surface or a simultaneously on a substrate.

Subsequently, by *****ing any one or more compounds in a desired configuration by the etching reagent added in the second cerium ammonium solution of a nitric acid, this shading layer among dichromic acid ion and permanganic-acid ion The manufacture method of the substrate with a shading layer characterized by forming the substrate which has the shading layer of a desired pattern.

[Claim 2] The manufacture method of the substrate with a shading layer according to claim 1 characterized by a shading layer being a layer of the metal which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum, its nitride, its oxide, its carbide, or those composites.

[Claim 3] It has the layer structure more than two-layer characterized by providing the following. the high shading layer It consists of the metal which makes a principal component any one or more elements and nickel among a tungsten, copper, and molybdenum or the nitride of the metal, an oxide, or carbide. the low reflecting layer It consists of the nitride which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum, its oxide, and its acid nitride. in the case of a nitride or an oxide The manufacture method of the substrate with a shading layer according to claim 2 characterized by the degree of nitriding or the degree of oxidization being higher than the nitride or oxide of a high shading layer. A high shading layer with a shading layer high [the degree of shading]. The low reflecting layer arranged at least on one side of the high shading layer.

[Claim 4] The manufacture method of the light-filter substrate which forms a light-filter layer in the substrate with a shading layer manufactured by the manufacture method of a substrate with a shading layer according to claim 1, 2, or 3, forms an electrode through an insulating layer if needed on it further, and is characterized by the bird clapper.

 DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of the substrate with a shading layer which forms the shading layer of a substrate with a shading layer in a desired pattern by *****ing, and the manufacture method of a light-filter substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, colorization of flat-panel displays, such as a liquid crystal display element (LCD), a plasma display (PDP), and an electroluminescence display (ELD), is progressing. In these color display panels, in order for each to improve the contrast ratio of a screen and to raise visibility, the shading layer with the shading function is prepared between the color display pixels of RGB.

[0003] As a material of this shading layer, metal membranes, such as chromium besides the resin containing black pigment, such as carbon, and Nichrome, etc. are raised. However, since strict handling is needed in the handling, waste fluid processing, etc. by the environment top manufacturing process when a chromium film is used, development of the thin film of non-chromium system material is also recently progressing by the metal membrane.

[0004] In order to obtain a desired pattern from the shading layer which

used the metallic element, the method of forming a resist pattern by the photolithography and *****ing considering this as a mask on the shading layer of 100-200nm thick intensity formed on the substrate by the sputtering method etc., is common. As for an etching reagent, in the case of a chromium film, generally the second cerium ammonium of a nitric acid is used, and the etching rate is usually carried out in about 1-2nm/second.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The shading layer for which the degree of shading used the nickel system metal as a material equivalent to a chromium film as one of the shading layers by the metallic material of a chromium alternative is considered. However, when it *****ed using the etching reagent which consists of the same second cerium ammonium of a nitric acid as the case of a chromium film, the etch rate came out only a second only in about 0.1-0.5nm /, and the shading layer which used this nickel system metal had a trouble of a low in productivity.

[0006] this invention is eco-friendly and aims the degree of shading, etching nature, etc. at manufacturing a possible substrate with a shading layer with sufficient productivity on a par with a chromium film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this

invention is set to the manufacture method of the whole surface of the front face of a substrate, or a substrate with the shading layer which prepares a shading layer in the whole surface mostly, and forms the shading layer in a desired pattern by etching. The shading layer which consists of material which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum as a shading layer is formed all over the whole surface or a simultaneously on a substrate. Subsequently, by *****ing any one or more compounds in a desired configuration by the etching reagent added in the second cerium ammonium solution of a nitric acid, this shading layer among dichromic acid ion and permanganic acid ion The manufacture method of the substrate with a shading layer characterized by forming the substrate which has the shading layer of a desired pattern is offered.

[0008] Moreover, the manufacture method of the substrate with a shading layer characterized by the shading layer being a layer of the metal which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum, its nitride, its oxide, its carbide, or those composites is offered.

[0009] It has a layer structure more than two-layer [which the shading layer turns into from a high shading layer with the

high degree of shading, and the low reflecting layer arranged at least on one side of the high shading layer]. moreover, the high shading layer It consists of the metal which makes a principal component any one or more elements and nickel among a tungsten, copper, and molybdenum or the nitride of the metal, an oxide, or carbide. the low reflecting layer It consists of the nitride which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum, its oxide, and its acid nitride. in the case of a nitride or an oxide The manufacture method of the substrate with a shading layer characterized by the degree of nitriding or the degree of oxidization being higher than the nitride or oxide of a high shading layer is offered.

[0010] Furthermore, the manufacture method of the light-filter substrate which forms a light-filter layer in the substrate with a shading layer manufactured by the manufacture method of those substrates with a shading layer, forms an electrode through an insulating layer if needed on it further, and is characterized by the bird clapper is offered.

[0011]

[Embodiments of the Invention] In this invention, the degree of shading equivalent to a chromium system and etching nature can be obtained using the material of a non-chromium system eco-friendly as a shading layer.

[0012] As a substrate of this invention, there is a glass substrate as a typical substrate. Of course, plastics other than this and the substrate of a ceramic are sufficient. Moreover, if needed, various kinds of surface treatment, such as an alkali elution prevention film and an oxygen permeability reduction film, may be carried out, the light filter, the phase contrast film, the polarization film, the reflective film, etc. may be formed, or, as for those substrates, active elements, such as TFT, may be formed.

[0013] As a shading layer of this invention, the material which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum is used. As a metallic element, the alloy which mixed any one or more elements among copper, a tungsten, and molybdenum can be used for nickel. Metals other than these metals may also be added within limits which do not have a bad influence. Usually, it is desirable to use only these metals.

[0014] Specifically, the metal (it is called "a specific nickel alloy" for short below) which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum, its nitride, its oxide, its carbide, or those composites are used. In this case, as for the content of nickel, it is desirable in a specific nickel alloy to consider as 20 % of the weight - 80 % of the weight from points, such as the degree of shading,

adhesion, and productivity in membrane formation.

[0015] In order to make the degree of shading high, a specific nickel alloy or its nitride, an oxide, or carbide is used. As for a shading layer, it is desirable to prepare a low reflecting layer in the front face of a high shading layer with the high degree of shading which was described above in order to suppress reflection in the front face. As this low reflecting layer, the nitride of a specific nickel alloy, an oxide, and an acid nitride are used, and when it is a nitride or an oxide, the degree of nitriding or the degree of oxidization is made higher than the nitride or oxide of a high shading layer. In addition, in using by the monolayer, it uses a high shading layer with the high degree of shading which was described above.

[0016] What is necessary is to just be prepared in one of the field or both sides of a high shading layer by whether this low reflecting layer wants to suppress the reflection to which direction. The cross section of the example in the case of the three-tiered structure is shown in drawing 1 . In drawing 1 , 1 shows the high shading layer [in / a shading layer / a substrate and 2 and / in 3], and the low reflecting layer / in / a shading layer / in 4 and 5]. / a shading layer

[0017] In order to make it low reflection to the light which comes from a substrate 1 side (under drawing), the low reflecting

layer 4 is formed. In order to make it low reflection to the light which comes from the shading layer 2 side (on drawing), the low reflecting layer 5 is formed. What is necessary is just to form both low reflecting layers 4 and 5, in order to make it low reflection to the light from both.

[0018] Although the thickness of this high shading layer 3 is used by about 50-1000nm, it is desirable to be referred to as about 80-300nm. By less than 80nm, by 300nm **, membranous internal stress increases, and a high shading performance is hard to be obtained and it becomes easy for film peeling to occur or to take membrane formation time and etching time more than required.

[0019] As for the thickness of these low reflecting layers 4 and 5, it is desirable respectively to be referred to as about 10-100nm. In less than 10nm, since sufficient reflex-inhibition performance is hard to be obtained, and a reflex-inhibition performance hardly increases in 100nm ** but membrane formation time and etching time are taken, productivity falls. Therefore, what is necessary is just to choose the thickness which satisfies the reflex-inhibition performance demanded in such a range. In addition, each can be divided into further two or more layers, or also let these low reflecting layers 4 and 5 be the layers from which composition is changing gradually in the layer.

[0020] In this invention, such a shading layer is beforehand formed all over the whole surface of a substrate, or a simultaneously. This formation can be used if it is the whole surface of a substrate, or the manufacture method which is almost precise on the whole surface and can form the high shading layer of endurance. Specifically, although it can manufacture by the various manufacture methods, such as a vacuum deposition and plating, forming by the magnetron sputtering method is desirable. Thereby, the degree of oxidization, the degree of nitriding, etc. can be controlled correctly easily, and a foreign matter and a precise film with few pinhole faults can be formed.

[0021] Under the present circumstances, when obtaining an oxide film, a nitride film, an acid nitride film, and a carbide film, in spatter gas, proper quantity addition of oxygen, nitrogen, methane, the carbon-dioxide gas, etc. is carried out, and it is produced. What is necessary is to change flow rates, such as oxygen, nitrogen, methane, and carbon-dioxide gas, and just to specifically, set experimentally so that a shading layer may obtain a desired performance.

[0022] In addition, although it is desirable that all shading layers are made into the material of a specific nickel-alloy system when a shading layer has two or more layers in this invention, it is also possible to change some shading

layers into other materials. In this case, the layer of the material of a specific nickel-alloy system at least can improve [productivity] patterning by the manufacture method of this invention. Of course, it is more desirable to choose material so that all shading layers also including other materials can etch by the same etching reagent.

[0023] The pattern formation with a meaning almost detailed here called the whole surface is because it is difficult, if it is not based on the FOTORISO method, and when forming a rude pattern beforehand at the time of shading layer formation or forming a shading layer only in a substrate center section, it is for being certain. A shading layer can be formed only in the portion applicable to each light filter especially when forming the pattern for two or more light filters in a big substrate.

[0024] Thus, a shading layer is formed all over the whole surface or a simultaneously on a substrate, subsequently, by the FOTORISO method, precise etching is performed and a precise pattern is formed. In this invention, the etching reagent which added any one or more compounds in the second cerium ammonium solution of a nitric acid among dichromic acid ion and permanganic-acid ion is used in this etching. Thereby, etching nature equivalent to the case of the shading layer by chromium is obtained.

[0025] As for the second cerium ammonium concentration of a nitric acid of this etching reagent, considering as 0.1 - 1 mol/l is desirable. 0. In less than 1 mol/l, an etch rate becomes slow and updating and stirring operation of an etching reagent tend to become troublesome. Moreover, since there is no improvement in an etch rate when 1 mol/l is exceeded, there is no part merit which becomes high.

[0026] Dichromic acid ion and permanganic-acid ion have a merit in the improvement in an etch rate by addition of 0.1 or more mg/l. Although an upper limit can be used to about 10000 mg/l, the minute amount of about at most 100 mg/l is usually enough as it.

[0027] As a compound which gives this dichromic acid ion or permanganic-acid ion, dichromate, such as a potassium dichromate, an ammonium dichromate, a sodium dichromate, a potassium chromate, an ammonium chromate, a sodium chromate, a chromic-acid lithium, and potassium permanganate, and a permanganate can be used.

[0028] Moreover, the compound which oxidizes in the second cerium ammonium solution of a nitric acid, and changes to dichromic acid ion and permanganic-acid ion can also be used. It can also be used adding manganese salt, such as chromium salts, such as metal chromium, a chrome oxide, a chromium sulfate, a chromium nitrate, and a chromium

chloride, and metal manganese, manganese oxide, a manganese sulfate, manganese nitrate, and a manganese chloride, in the second cerium ammonium solution of a nitric acid, and specifically, generating dichromic acid ion or permanganic acid ion.

[0029] Thus, although the formed substrate with a shading layer can be used for various uses, it is suitable to be used as a light-filter substrate combining a light filter. The light filter in this case has the manufacture methods, such as a pigment-content powder method, print processes, an electrodeposition process, and the ink-jet method, that what is necessary is to just be manufactured by the well-known light-filter manufacture method. It may be formed on a shading layer and may be formed [lower], and it suits exactly and a light filter may be formed in opening of a shading layer.

[0030] In considering as a substrate with an electrode, it forms an electrode through an insulating layer if needed on a light filter or a shading layer. This insulating layer also achieves the duty of a flattening layer which usually accustoms the irregularity of a light-filter layer. Specifically, resins, such as acrylic resin, an epoxy resin, silicone resin, a polyimide, and a polyamide, are used. the purpose for furthermore improving junction nature with an electrode on this layer etc. -- SiO_2 , SiN , and TiO_2 etc. -- you may form the film of an inorganic

substance

[0031] Transparent electrodes, such as ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$), SnO_2 , and ZnO , can be used for an electrode. Furthermore, in using it as a liquid crystal display element, on this electrode and an insulating layer, application dryness of the orientation films, such as a polyimide and a polyamide, is carried out, and it performs orientation processing by rubbing etc. In the case of a liquid crystal display element, it arranges so that an electrode side may carry out phase opposite of the light-filter substrate which carried out in this way and was formed, and the substrate with an electrode manufactured separately, and a liquid crystal layer is pinched in it in the meantime.

[0032] A nematic liquid crystal is used for business, such as the usual Twisted Nematic (TN) type liquid crystal display element and a STN type liquid crystal display element, as a liquid crystal layer pinched by inter-electrode [this]. In addition, the polymer liquid crystal of the shape of a solid-state besides liquid liquid crystal, such as guest host liquid crystal using dichroic coloring matter, cholesteric liquid crystal, and a ferroelectric liquid crystal, and the distributed liquid crystal which liquid crystal is distributing in a resin matrix can also be used.

[0033] Although the above-mentioned explanation explained the example used for a liquid crystal display element, the

substrate with a shading layer of this invention may be adapted also for flat-panel displays, such as an element with other shading layers especially a display device, for example, PDP and ELD, and an electrochromic display device (ECD).

[0034]

[Example] The shading layer of two-layer structure was formed the whole surface on an example 1 and 2 glass substrates using magnetron sputtering equipment. Membrane formation conditions are shown below. Alloy composition of a target used the thing of nickel / copper =72/28 by the weight ratio. Using an argon and oxygen as spatter gas, the 1st layer of examples 1 and 2 is an argon / oxygen-ratio =1/1, maintained spatter gas ** at 3mTorr(s), and forms and carried out about 50nm laminating of the injection power of thickness by 7kW.

[0035] The 2nd layer of an example 1 maintained spatter gas ** at 3mTorr(s) only using argon gas, formed injection power by 7kW, and carried out the laminating of about 150nm of the thickness. The 2nd layer of an example 2 sets to an argon / oxygen-ratio =9/1, it maintained spatter gas ** at 3mTorr(s), formed injection power by 7kW, and carried out the laminating of about 150nm of the thickness.

[0036] 0. The second cerium ammonium solution ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ =165g:45cc(60%):1000cc) of a nitric acid

of 3 mol/l was maintained at 30 degrees C of solution temperature, and the etching reagent which added dichromic acid ion in the range of 0 mg/l to 10.5 mg/l was prepared.

[0037] The additive concentration-etch-rate property when *****ing the substrate with a shading layer of Example 1 and Example 2 is shown in drawing 2. In drawing 2, a horizontal axis shows the addition of dichromic acid ion, and a vertical axis shows the etching rate (nm/second) of a shading layer.

[0038] ** [comparison of the case where 10.5 mg/l addition is carried out with the case where dichromic acid ion is not added / increased / about 4 times / the etch rate /, at the maximum / consequently,] Moreover, as for dichromic acid ion, it turns out that etching nature is rapidly improved very much in a minute amount after this.

[0039] Alloy composition of example 3 target used the thing of nickel / tungsten =80/20, and formed the shading layer of two-layer structure like the example 1. The 1st layer is an argon / oxygen-ratio =1/1, maintained spatter gas ** at 3mTorr(s), formed injection power by 7kW, and carried out the laminating of about 50nm of the thickness. The 2nd layer maintained spatter gas ** at 3mTorr(s) only using argon gas, formed injection power by 7kW, and carried out the laminating of about 150nm of the

thickness.

[0040] Using the same etching reagent as Example 1, the additive concentration-etch-rate property when *****ing the substrate with a shading layer of Example 3 is combined with drawing 2, and is shown. It turns out that the same effect as Example 1 and Example 2 is acquired also in this case.

[0041]

[Effect of the Invention] this invention can obtain the quick etch rate which was not obtained with the conventional second cerium ammonium solution of a nitric acid for *****ing by the etching reagent which added any one or more compounds in the second cerium ammonium solution of a nitric acid among dichromic acid ion and permanganic acid ion, using the material which makes a principal component any one or more elements and nickel among copper, a tungsten, and molybdenum as a shading layer. The same degree of shading as a shading layer and etching nature of a chromium system are obtained by this, and high productivity can be acquired using an eco-friendly material in manufacture of a substrate with a shading layer.

[0042] this invention is a book.

[Drawing 1] The cross section of the example of the substrate with a shading layer of this invention.

[Drawing 2] The graph which shows the relation between the etching rate of Example 1, Example 2, and Example 3, and additive concentration.

[Description of Notations]

- 1: Substrate
- 2: Shading layer
- 3: High shading layer
- 4: Low reflecting layer
- 5: Low reflecting layer

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

